

研究报告

东湖水中硒的主要形态的分离和测定*

陆晓华 杜文涛 纪元 施文赵

(华中理工大学化学系)

摘要 分别用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤、活性炭吸附和离子交换法,将水中痕量硒分为悬浮态和可溶态、胶态和非胶态、离子态和非离子态等主要形态,并将此形态分析方法用于东湖水中硒的实际测定。结果表明,东湖水中的硒主要以可溶离子态存在,约占水中总硒量的 70% 以上,其中又以 Se(IV) 为主要形体。

关键词: 硒;形态分析;活性炭吸附;过滤;离子交换。

微量元素的存在形态不同,其生物化学、环境化学行为,诸如营养学、毒理学以及在环境中的迁移转化行为就不同。因此微量元素形态分析近年来日益受到人们的重视。Florence^[1]综述了微量元素的形态分析方法,将天然水中金属元素的物理化学形态分为悬浮态 ($>0.45\mu\text{m}$)、吸附在有机或无机胶体上的胶态 ($0.01\sim 0.5\mu\text{m}$) 及简单水合离子或无机、有机络合物的可溶态 ($0.001\sim 0.004\mu\text{m}$)。这种方法已用于铜、锌、铅等的形态分析。

硒是人体必需的生命微量元素。目前有关硒的形态分析方法虽有少量报道^[2,3],但天然水中硒的主要形态尚未很好确定^[4]。东湖位于武汉市人口稠密的武昌市区,水域面积 28km^2 ,市内有两个以东湖为水源的自来水厂向周围约 70 万居民供水。因此对东湖水的硒含量及其形态分布的研究是很有意义的。本文用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤、活性炭吸附及离子交换等方法对东湖水中痕量硒的主要形态进行了分离和测定。

一、实验方法

1. 仪器和试剂

RF-540 荧光分光光度计 (日本岛津公司); $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜及配套聚碳酸酯滤器

(上海天丰药厂); 活性炭和阴离子交换树脂 (市售)。 1mg/ml 的 Se(IV) 和 Se(VI) 标准贮备液分别用高纯硒粉和硒酸钠配制,使用时逐级稀释到所需浓度。硒的荧光测定及形态分离的试剂均为分析纯或优级纯;全部实验用水为二次石英亚沸蒸馏水。称取 20mg 左右生化试剂腐植酸,用 NaOH 溶液加热溶解后稀释到 1L ,并用 HCl 将溶液调节到 pH 为 $6\sim 7$,加入 $5\times 10^{-4}\text{mol/L}$ FeCl_3 水溶液 10ml ,此液久置后有絮状物凝聚,使用前摇匀,然后取适量此液作为腐植酸和 Fe(OH)_3 的混合胶体溶液^[4]。

2. 硒的测定方法

采用参考文献 [5, 6] 方法,用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 将各种价态硒氧化为 Se(VI) ,然后用 4mol/L HCl 还原为 Se(IV) ,用基于 2,3-二氨基萘 (DAN) 对 Se(IV) 选择性测定的荧光光度法,取 $\lambda_{\text{ex}} = 380\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 520\text{nm}$,测定总硒含量。可溶部分 Se(IV) ,直接加 DAN 形成苧硒脑后测定。 Se(VI) 含量由差减法求得。在进行硒的形态分离和测定前,首先对荧光法测硒的方法,进行了条件试验。实验表明,当用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化后,用 4mol/L HCl 还原时间为 $5\sim 7\text{min}$

* 本文为国家自然科学基金资助课题。

的条件下,总硒的回收率在 95% 左右,且有良好的重现性。标准曲线的线性关系良好。

3. 主要形态的分离方法

参照文献[7],采用图 1 所示的水样分离流程。

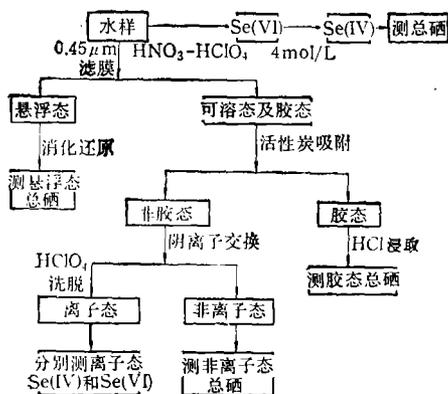


图 1 水样形态分析流程

(1) 0.45 μm 滤膜分离悬浮态和可溶态

取含一定量 Se(IV) 和 Se(VI) 标准的腐植酸-Fe(OH)₃ 混合胶体溶液 10ml, 用蒸馏水稀释到 20ml 左右。用经 0.1mol/L HNO₃ 浸泡后洗净的滤膜和聚碳酸酯滤器抽滤水样, 滤膜用 HNO₃-HClO₄ 消化后用 4 mol/L HCl 还原, 测悬浮态总硒。滤液待用。

(2) 活性炭分离胶态和非胶态^[4]

分离悬浮态后的滤液, 加入 50mg 经预先洗净的活性炭粉末, 充分搅拌, 静置过夜后过滤, 滤液供下步用。活性炭部分用 2mol/L HCl 浸泡后再过滤, 滤液用 HNO₃-HClO₄ 消化, 4mol/L HCl 还原后测胶态总硒。

(3) 阴离子交换树脂分离离子态和非离子态^[8]

将市售阴离子交换树脂洗净, 浸泡溶胀后分别用 1mol/L NaOH 和 1mol/L HCl 交替处理并洗净, 装柱后用 1mol/L HCl 30 ml, 将树脂转化为 Cl⁻ 型。将步骤(2)中的滤液分成两等份, 一份测总硒含量, 另一份通过交换柱。用 30ml 3mol/L HClO₄ 洗柱, 收

集流出液, 分成等同两份, 分别测离子态 Se(IV) 和 Se(VI)。由步骤(2)滤液的总硒量与离子态硒量差减得非离子态硒的含量。

二、结果和讨论

(一) 条件试验

1. 0.45 μm 滤膜分离条件

取几张空白滤膜, 预先用不同浓度的 HNO₃ 浸泡后洗净, 用 Se(IV) 和 Se(VI) 的标准贮备液分别配制 1ppb 的 Se(IV) 和 Se(VI) 溶液, 用经不同处理的滤膜抽滤, Se(IV) 的回收率见表 1。

表 1 经不同处理的滤膜对 Se(IV) 的回收率

项目 \ 滤膜处理	未经任何处理	浸泡滤膜用 HNO ₃ 浓度 (mol/L)		
		0.1	0.5	1.0
加入 (ng)	20	20	20	20
测得 (ng)	21.3	19.1	18.8	18.8
回收率 (%)	106.6	95.6	94.2	94.2

由表 1 可见, 经不同处理的滤膜对痕量 Se(IV) 的回收率无显著影响。滤膜对 Se(VI) 的回收情况相似。本文均采用 0.1mol/L HNO₃ 处理后的滤膜。

2. 活性炭吸附分离条件

天然水中通常含有数百至数千 ppb 的腐植质, 它与 Fe(OH)₃ 等形成混合胶体, 水中部分硒有可能吸附在胶体上。活性炭是胶态硒和有机硒的良好吸附剂^[4], 本文在含有 32ng Se(IV) 的腐植酸-Fe(OH)₃ 胶体溶液中(含腐植质约为 10ppm), 加入 50mg 活性炭, 充分搅拌, 静置过夜后过滤, 滤液中测非胶态硒。活性炭部分用不同浓度的 HCl 浸泡后过滤, 测滤液中硒含量, 即为胶态硒。测定结果见表 2。

测定的结果表明, 用 50mg 活性炭吸附胶态硒后, 用 2mol/L HCl 浸泡 2h 以上, 对于痕量硒的测定可基本得到满意的回收率。另外在 20ml 分别含 Se(IV) 和 Se(VI) 各

表 2 不同浓度 HCl 浸泡后胶态 Se(IV) 的回收率

项 目	浸泡用 HCl 浓度 (mol/L)				
	1	2	3	4	5
加入 Se(IV) (ng)	32	32	32	32	32
非胶态 Se(IV) 测得值 (ng)	15.8	15.2	15.2	16.1	16.9
胶态 Se(IV) 计算值 (ng)	16.2	16.8	16.8	15.9	15.1
胶态 Se(IV) 测得值 (ng)	8.6	14.3	13.8	13.9	14.1
胶态 Se(IV) 回收率(%)	53.1	85.1	82.1	87.4	93.4
总回收率*(%)	76.3	92.2	90.9	93.7	97.0

* 由非胶态和胶态硒测定值计算得到。

20ng 的溶液中,不加腐植酸-Fe(OH)₃ 溶液,加入 50mg 活性炭,用同样方法测定滤液中 Se(IV) 和 Se(VI) 含量,结果表明 Se(IV) 和 Se(VI) 的回收率分别为 94.2% 和 91.7%。这说明在本实验条件下,活性炭对离子态硒并无显著的吸附作用。这与文献 [4] 的结果相符合。

3. 离子交换分离条件

取一定量 Se(IV) 和 Se(VI) 标准溶液,经离子交换柱后,收集用 3mol/L HClO₄ 洗柱的流出液,分成等两份,分别测定硒的含量,结果见表 3。

表 3 离子交换对离子态 Se(IV) 和 Se(VI) 的回收率

项 目	Se(IV)	Se(VI)
加入量 (ng)	32	32
五次测定结果 (ng)	30, 33, 29, 34, 29	29, 28, 29, 27, 27
五次测定均值 (ng)	31	28
回收率(%)	97.5	87.5
相对标准偏差(%)	7.2	2.8

表 4 不同方法测定结果的比较

项 目	本 文 结 果		本 室 同 事 结 果	
	样品处理方法	测定值	样品处理方法	测定值
水样总硒	HNO ₃ -HClO ₄ 消化 4mol/L HCl 还原	1.5ppb	浓 HNO ₃ 消化 4mol/L HCl 还原	1.1ppb
可溶态硒	0.45 μ m 滤膜过滤后测可溶部分各形态总和	1.4ppb	0.45 μ m 滤膜过滤后 Se(IV) 和 Se(VI) 之和	0.9ppb

由表 3 可见,阴离子交换树脂对 Se(IV) 有满意的回收率。由于 Se(VI) 要经过 4 mol/L HCl 还原后测定,这可能是引起回收率偏低的原因,但对痕量硒的测定来讲基本也可满足要求,而且离子交换法对离子态 Se(IV)、Se(VI) 测定的重现性也较好,因此用阴离子交换树脂分离离子态 Se(IV) 和 Se(VI) 是可行的。

4. 不同分析方法的比较

由于水的形态分析目前没有标样检验结果可靠程度,而且东湖实际水样与条件试验用的人工模拟试样之间存在着差异,因此某些形态的分析结果与实际可能会有出入。本文将水样总硒和可溶态硒的测定结果与本室同事用吸附溶出伏安法等的结果进行比较(见表 4),说明本文对主要形态的分析结果基本是合理的。

(二) 东湖水中硒的形态分析

用上述硒的形态分析的分离和测定方法,对东湖水样进行了实际测定。

在东湖磨山风景区距岸 300m 处采表层和深层水样各一个,立即用 0.45 μ m 滤膜过滤,滤液置于聚乙烯瓶中,4 $^{\circ}$ C 保存待测。分别测定悬浮物及可溶部分各形态中的硒含量,并同时测定未经过滤的水样的总硒,结果见表 5。

表中悬浮态总硒是用 500ml 水样过滤所得悬浮物测定的结果。胶态总硒是用 500 ml 水样,加活性炭吸附后测定的结果。非离子态总硒是活性炭吸附后滤液的总硒量与离子态硒差减得到。由表可见,各形态硒的加

表 5 东湖水中硒的主要形态分析结果 (ppb)

水样	项目	总 硒 (1)	悬浮态总硒 (2)	胶态总硒 (3)	离子态(4)		非离子态 总硒 (5)	(2)至(5)各 形态加和
					Se(IV)	Se(VI)		
表层		1.4	0.1	0.1	0.9	0.2	0.2	1.5
深层		1.6	0.1	0.1	1.0	0.2	0.2	1.6

和值与水样总硒测定值结果是一致的。本文的形态分析结果表明,东湖水中可溶离子态占总硒的 70% 以上,其中又以离子态 Se(IV) 为主要形体。这与 Chau 等人^[9]曾报告天然水中硒主要以 Se(IV) 形式存在的结果相符。

天然水中的硒可能有 -II、0、+IV 和 +VI 等不同价态, -II 价形式存在的有机硒在天然水中通常不是主要的^[9]。由于 HNO₃-HClO₄ 氧化可将各种价态的硒都氧化为 Se(VI), 而本文结果仅考虑 Se(IV) 和 Se(VI) 两种价态,因此用差减法所得 Se(VI) 结果中实际还包括 -II 和 0 价的硒。

三、结 语

形态分析结果依赖于采用的形态分析方法,不同的形态分析方法所得结果有时甚至会缺乏可比性。本文的东湖水中硒的形态分析结果是在本文所采用的分析方法条件下获得的。在本文所得的形态分析结果中,其中某些形态,如可溶非离子态和胶态之间可能

有相互交叉的情况,不过非离子态和胶态硒均不是东湖水中的主要形态,因而不会影响对水样中可溶离子态为 70% 以上的主要形态的估计。因而本文的形态分析结果对东湖水中硒的环境水化学行为的研究仍有一定参考价值。

参 考 文 献

- [1] Florence, T.M., *Talanta*, **29**, 345(1982).
- [2] 王子健,彭安,分析化学, **16**(7), 644(1988).
- [3] Figura, P. and McDuffie, B., *Anal. Chem.*, **52**, 1433(1980).
- [4] Robberecht, H.J. and Grieken, R.E.V., *Anal. Chem.*, **52**, 449(1980).
- [5] 环境污染分析方法协作组编,环境污染分析方法,第 444 页,科学出版社,北京,1987.
- [6] Analytical Methods Committee, *Analyst*, **104**, 778(1979).
- [7] 蔡乾涛,施文赵,分析试验室, **7**(9), 30(1988).
- [8] Dennis, R.R. and Dennis, E.T., *Anal. Chem.*, **54**, 307(1982).
- [9] Chau, Y. K. and Riley, J. P., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 36(1965).

(收稿日期: 1990 年 1 月 31 日)

小麦对 ¹³⁴Cs 吸收的研究

陈传群 徐寅良 孙志明

(浙江农业大学原子核农学研究所)

摘要 本文介绍小麦对 ¹³⁴Cs 的吸收试验,结果表明, ¹³⁴Cs 在小麦中的比活度,根中最高,麦秆次之,麦粒最低。麦皮中 ¹³⁷Cs 的比活度高于面粉。土壤对 ¹³⁴Cs 的吸附能力,以青紫泥最强,红壤次之,小粉土最弱;土壤对 ¹³⁴Cs 吸附能力的强弱与土壤的质地、pH 和有机质含量有关。随着 ¹³⁴Cs 施入土壤的延迟和施入次数的增加,小麦对 ¹³⁴Cs 的吸收也增加。 ¹³⁴Cs 在土壤中迁移很少, 90.4% 集中在 0—3cm 的表土层; ¹³⁴Cs 在土壤-小麦中的分配比为 97.9%:2.1%; 小麦对土壤中 ¹³⁴Cs 的富集系数为 1.75。

Economic Principles of Management for Controlling Total Amount of Pollutants Discharged to Water.

Zhang Tianzhu (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(6), 1990, pp. 2—6.

Through analyzing the externality concept and developing the optimal/second optimal management models for pollutants discharged to water vs. environmental quality, this paper discusses two economic principles of the management system on controlling total amount of pollutants, the meanings and the relation of two managerial goals, i.e. equity and efficiency. Equity as a goal is a requirement for reasonably running the national economical management system which is an external constraint of total amount control for water pollutants discharged.

Key Words: economic principles of management, total amount of pollutants, water.

Separation and Speciation of Selenium in the East Lake Water, Wuhan.

Lu Kiahua, Du Wentao, Shi Wenzhao (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(6), 1990, pp. 7—10.

Trace selenium in natural water of the East Lake was separated into suspended particle and soluble, colloid and non-colloid, ionic and non-ionic species by means of 0.45 μm filter membrane, activated carbon and anion exchange resin. Then the water samples were determined. The results showed that soluble ionic selenium was the dominant species, which amounted to about 70 per cent of total selenium in water, and four-valence selenium was prevailing.

Key Words: selenium, speciation analysis, natural water.

Study on Absorption of ¹³⁴Cs in Wheat.

Chen Chuanqun, Xu Yinliang, Sun Zhiming (Institute of Nuclear Agronomy, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(6), 1990, pp. 10—14.

The roots of wheat can absorb ¹³⁴Cs from irrigating water. The specific activity of ¹³⁴Cs in the roots is the highest, in grains the lowest, and that in bran is higher than in flour. Absorption capacity of ¹³⁴Cs by wheat varies with different kinds of soil. The order of absorption capacity is as follows: farinose clay > clay loam > sandy loam. In addition, the absorption capacity of ¹³⁴Cs in soils is different in soil texture, pH and organic matter; absorption amount of it varies with irrigating time,

the closer to maturity stage, the more amount of ¹³⁴Cs in wheat. Its migration in soil is very slow because there is 90.4% of ¹³⁴Cs concentrated in surface soil (0—3 cm). The ratio of ¹³⁴Cs in wheat and in soil is 2.1% to 97.9%.

Key Words: cesium-134, wheat, soil, irrigating water.

Identification of 1-Hydroxypyrene and Its Excretion in Dog Urine after Pyrene Injection

Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Deha. (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(6), 1990, pp. 14—17

With High Performance Liquid Chromatograph and fluorospectrometry, 1-hydroxypyrene is identified as a major metabolite of pyrene in the dog urine after intramuscular injection of pyrene. As three successive doses of 1, 2 and 5 μmol/kg. wt pyrene were injected into the dogs, 1-hydroxypyrene in urinary excretion reached to peak levels within 24—48 hours. The amounts of excreted 1-hydroxypyrene were accounted for about 0.05% of the injected pyrene.

Key Words: identification of 1-hydroxypyrene, pyrene, dog urine.

The Enrichment of Cadmium and Its Leaching Loss in Soils of Beijing Area with a View to the Relationship between Zn and Cd.

Xu Qian (Beijing Municipal Environmental Monitoring Center). *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(6), 1990, pp. 17—21

In this article, the author intends to discuss the variations of enrichment and leaching loss in surface soils of Beijing area and the causes of these variations with a view to the relation of Zn/Cd values in soils. The range of Zn/Cd is so wide that it can reflect the difference in relative enrichment and leaching loss of Cd in soils. The relative enrichment of Cd in moisture soil is apparent in plain area, while the relative leaching loss of Cd in drab soil is obvious in the plain in front of the mountains. The reasons why the variations exist have been explored in this article.

Key Words: enrichment of Cd in soil, relation of Zn and Cd, Beijing area.

A Study on the Process of Sludge Granulation in A Pilot Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor at Ambient Temperature.

Li Xiaoyan, Hu Jicui, Xing Yongjie (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(6), 1990, pp.—